

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261680

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl. C07D487/14
G02F 1/361
G03G 5/06
H01L 51/10
H01L 31/08

(21)Application number : 2000-071119 (71)Applicant : INST OF PHYSICAL & CHEMICAL RES

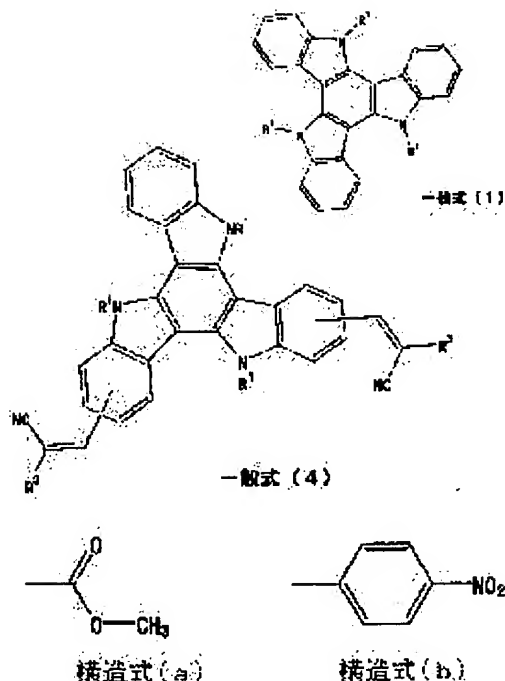
(22)Date of filing : 14.03.2000 (72)Inventor : OKUBO TAKASHI
WADA TATSUO

(54) TRIINDOLE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new triindole derivative enabling to form into a thin film, which has conventionally been difficult, and remarkably useful as a donor material.

SOLUTION: This triindole derivative features being represented by general formula (1), wherein R¹ is a 2-24C linear or branched alkyl group or general formula (4), wherein R¹ is a 2-24C linear or branched alkyl group; and R³ is -CN or at least one of groups represented by structural formulas (a) and (b).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3536053

[Date of registration] 26.03.2004

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-261680

(P2001-261680A)

(43)公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 7 D 487/14		C 0 7 D 487/14	2 H 0 6 8
G 0 2 F 1/361		G 0 2 F 1/361	2 K 0 0 2
G 0 3 G 5/06	3 1 5	G 0 3 G 5/06	3 1 5 Z 4 C 0 5 0
H 0 1 L 51/10		H 0 1 L 31/08	T 5 F 0 8 8
31/08			

審査請求 有 請求項の数3 OL (全 15 頁)

(21)出願番号 特願2000-71119(P2000-71119)

(22)出願日 平成12年3月14日(2000.3.14)

(71)出願人 000006792

理化学研究所

埼玉県和光市広沢2番1号

(72)発明者 大久保 貴志

埼玉県朝霞市本町2-18-36-301

(72)発明者 和田 達夫

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

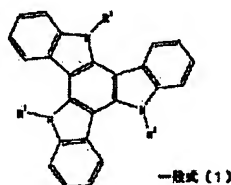
(54)【発明の名称】 トリインドール誘導体

(57)【要約】

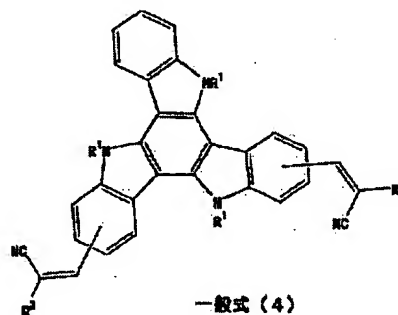
【課題】 これまで困難であった薄膜化を可能とし、ドナー性材料として非常に有用である新規なトリインドール誘導体を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されることを特徴とするトリインドール誘導体である。一般式(1)において、R¹は、炭素数2～24の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。また、下記一般式(4)で表されることを特徴とするトリインドール誘導体である。一般式(4)において、R¹は、炭素数2～24の直鎖又は分岐のアルキル基を表し、R²は、-CN及び下記構造式で表される基の少なくとも一つを表す。

【化1】



【化3】



【化4】

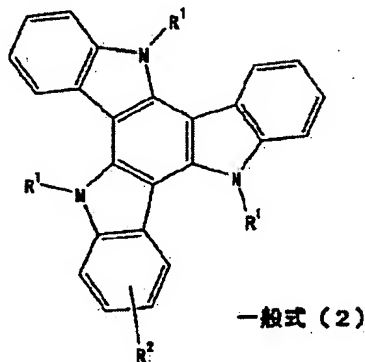
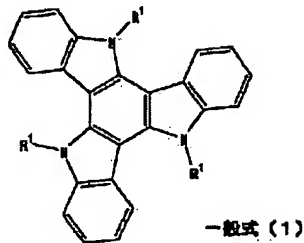


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されることを特徴とするトリインドール誘導体。

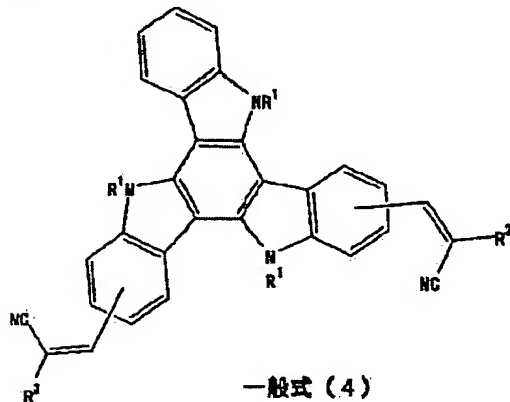
【化1】



(前記一般式(2)及び(3)において、R¹は、炭素数2～24の直鎖又は分岐のアルキル基を表し、R²は、-CHO及び-NO₂の少なくとも一つを表す。)

【請求項3】 下記一般式(4)で表されることを特徴とするトリインドール誘導体。

【化3】



(前記一般式(4)において、R¹は、炭素数2～24の直鎖又は分岐のアルキル基を表し、R²は、-CN及び下記構造式で表される基の少なくとも一つを表す。)

【化4】



【発明の詳細な説明】

【0001】

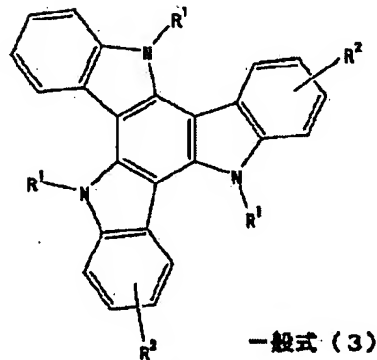
【発明の属する技術分野】本発明は、新規なトリインドール

2

* (前記一般式(1)において、R¹は、炭素数2～24の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。)

【請求項2】 下記一般式(2)又は(3)で表されることを特徴とするトリインドール誘導体。

【化2】



ール誘導体に関し、詳しくは、ドナー性材料として非常に有用である新規なトリインドール誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】下記構造式で表されるカルバゾールは、光導電性材料として古くから注目されている分子である。特に、このカルバゾールを含む高分子であるポリビニルカルバゾール(下記構造式)は、有機材料として広く利用されている。

【0003】

【化5】



カルバゾール

ポリビニルカルバゾール

【0004】例えば、ポリビニルカルバゾールにピリリウム塩を加えたものは、複写機のドラム感光体として実用化されている。また、このポリビニルカルバゾールにアクセプターとしてフラーレンをドーブしたものは、無機結晶を凌駕するほどのフォトリソグラフィ特性を示すことが明らかとなっている。カルバゾールはこれのように光導電性材料として利用されているが、更に優れた特性を有する材料の研究が活発に行われているのが現状である。

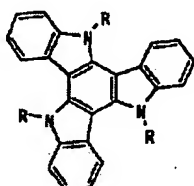
【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者等は、このカルバゾールを骨格に含み、平面性の三回対称

構造を有するトリインドールに着目した。これまでトリインドール骨格を有する化合物は、生物系の分野において、下記構造式におけるRが、H、CH₃、又はCH₂CH₂N(CH₂CH₂)₂Oであるものしか合成されていない。しかも、これらの化合物については、材料、物性（例えば、光導電性等）の観点からの報告例はなされていない。

【0006】

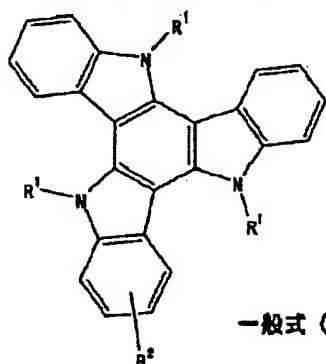
【化6】



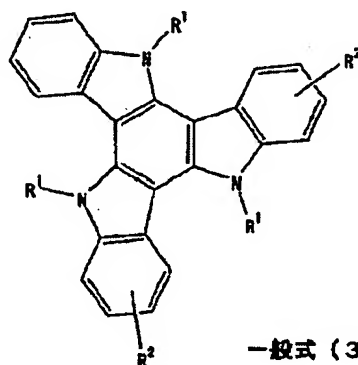
トリインドール

【0007】本発明者等は、上記トリインドール骨格を有する化合物とメチルカルバゾールのドナー性について、MOPACを用いた分子軌道計算及び表面分析装置（AC-1、理研機器株式会社）によって見積もった。分子軌道計算の結果を図1に示す。ここで簡単のため、上記構造式におけるRはメチル基として計算を行った。得られたメチルカルバゾールのHOMOは-8.2 eVであるのに対し、トリメチルインドールのHOMOは-7.9 eVであり、ドナー性の向上が確認された。また、表面分析装置AC-1を使ってイオン化ポテンシャルを測定した結果、オクタデシルカルバゾール（R=C₁₈H₃₇）のイオン化ポテンシャルが5.9 eVであるのに対し、トリメチルインドールでは5.3 eVであった。以上の結果から、トリインドール骨格を有する化合物は、ドナー性材料として非常に有用であることが予想される。

【0008】ところが、これまで知られている上記3種のトリインドール骨格を有する化合物は、生物系の分野において副生成物として合成されてはいるものの、材料として使用する場合には、アモルファス性がでないために、薄膜化ができないという問題があった。そこで、本発明は上記のような実情に鑑みてなされたものであり、*



一般式(2)



一般式(3)

【0014】（前記一般式(2)及び(3)において、

50

R¹は、炭素数2～24の直鎖又は分岐のアルキル基を

*本発明は、上記のような問題点を克服し得、ドナー性材料として非常に有用である新規なトリインドール誘導体を提供することを目的とする。

【0009】

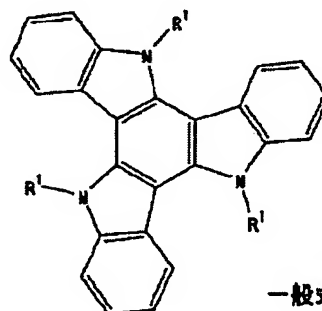
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、カルバゾールを骨格に含み、高いドナー性と、導電性の獲得に有利な広い平面性を有するトリインドール骨格を有する化合物（以下、「トリインドール誘導体」と呼ぶ。）に対し、分子中の3つの窒素原子に結合するアルキル基の炭素数を特定の値にすることにより、アモルファス性を発現させ、薄膜化することができ、例えば、光導電性材料、非線形光学材料、フォトリフラクティブ（PR）材料、エレクトロルミネッセンス（EL）材料等のドナー性材料として非常に有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 下記一般式(1)で表されることを特徴とするトリインドール誘導体である。

【0011】

【化7】



一般式(1)

【0012】（前記一般式(1)において、R¹は、炭素数2～24の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。）

<2> 下記一般式(2)又は(3)で表されることを特徴とするトリインドール誘導体である。

【0013】

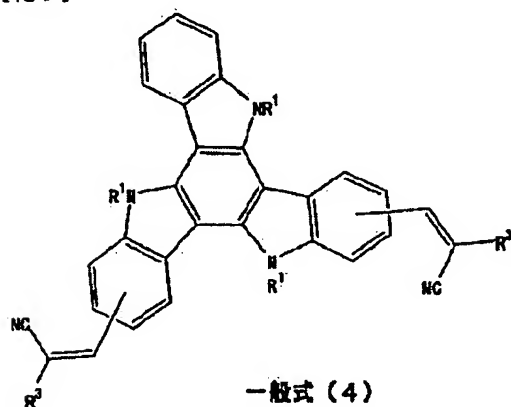
【化8】

表し、 R^2 は、 $-CHO$ 及び $-NO_2$ の少なくとも一つを表す。)

<3> 下記一般式(4)で表されることを特徴とするトリインドール誘導体である。

【0015】

【化9】



【0016】(前記一般式(4)において、 R^2 は、炭素数2~24の直鎖又は分岐のアルキル基を表し、 R^1 は、 $-CN$ 及び下記構造式で表される基の少なくとも一つを表す。)

【0017】

【化10】



【0018】

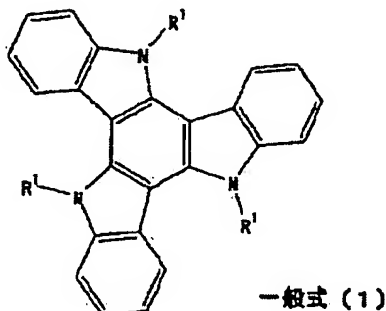
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

—第1の発明—

本願の第1の発明は、下記一般式(1)で表されることを特徴とするトリインドール誘導体である。

【0019】

【化11】



【0020】前記一般式(1)において、 R^1 は、炭素数2~24の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。 R^2 で表されるアルキル基は、すべて同一の基でもよく、互いに異なる基でもよい。トリインドールを上記ドナー性材料として利用する場合、この化合物自身の薄膜性を向上させる必要がある。前記一般式(1)において、 R^1 がメチル基のように短い場合、結晶化が起ってしまうためデバイスの安定性を維持することができない。本発明においては、前記 R^1 として、アルキルがより長い化合物、分岐のアルキルを有する化合物を製造することにより、アモルファス性を発現させ、この薄膜性を向上させることに成功した。

【0021】前記 R^1 は、炭素数2~24の直鎖又は分岐のアルキル基を表すが、好ましくは炭素数8~14のアルキル基を表し、特に好ましくは分岐のアルキル基である2-エチルヘキシル基($-CH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_4CH_3$)を表す。

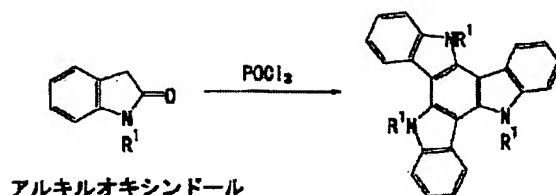
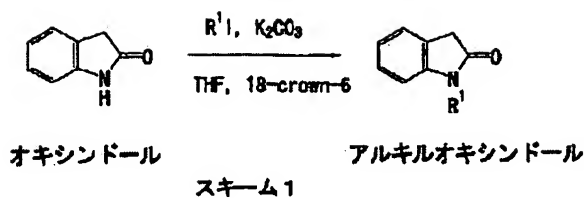
前記 R^2 が、炭素数25以上のアルキル基を表す場合、デバイスとしての機能性を示すクロモファの密度が低くなってしまいうため、材料の機能が小さくなってしまいう。

【0022】分子軌道計算の結果、第1の発明のトリインドール誘導体は、カルバゾールより高い縮退したHOMOレベルを有することが明らかとなった。即ち、電子が詰まっている軌道のエネルギーが上がり、そこから電子を出し易くなり、光をあてると電子を移動させることができる。そのため、光導電性材料、エレクトロルミネッセンス(EL)のホール輸送材料、発光材料等として利用することができる。また、第1の発明のトリインドール誘導体は、青色の発光色を得ることができる。

【0023】以下に、第1の発明のトリインドール誘導体の製造方法を示すが、本発明はこの製造方法に制限されず、前記一般式(1)で表されるトリインドール誘導体を製造することができる限り、いずれの製造方法を用いてもよい。

【0024】

【化12】



【0025】第1の発明のトリインドール誘導体は、2つの工程を経ることによって合成することができる。まず、第1の工程（スキーム1）として、オキシンドールのアルキル化を行う。オキシンドールとハロゲン化アルキルの他に、溶媒としてテトラヒドロフラン、塩基として炭酸カリウム、触媒として18-クラウン-6-エーテルを用いる。これらを窒素雰囲気下で24時間以上還流する。このとき、オキシンドール、ハロゲン化アルキル、炭酸カリウムの混合比は、モル比で1：2：2が好ましい。また、18-クラウン-6-エーテルは触媒量加える。還流した後、反応溶液を濾過し、溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによって精製する。第2の工程（スキーム2）として、得られたアルキルオキ*

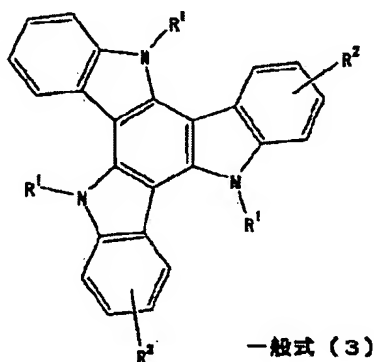
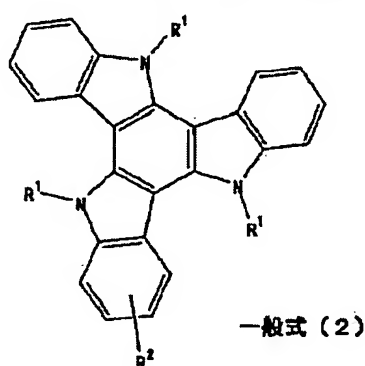
20 * シンドールの環化を行う。このとき反応溶媒、兼脱水剤としてオキシ塩化リンを用いる。オキシ塩化リンは、アルキルオキシンドールの10倍当量程度が好ましい。反応温度は100℃、反応時間は12時間程度が好ましい。反応生成物はカラムクロマトグラフィーによって精製する。以上により、前記一般式（1）で表されるトリインドール誘導体を好適に製造することができる。

【0026】-第2の発明-

本願の第2の発明は、下記一般式（2）又は（3）で表されることを特徴とするトリインドール誘導体である。

【0027】

【化13】

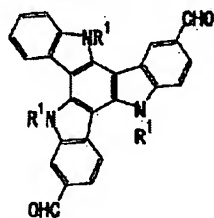


【0028】前記一般式（2）及び（3）において、R¹は、炭素数2～24の直鎖又は分岐のアルキル基を表し、R²は、-CHO及び-NO₂の少なくとも一つを表す。R¹で表されるアルキル基は、すべて同一の基でもよく、互いに異なる基でもよい。前記一般式（3）において、R²は、両方とも同一の基でもよく、互いに異なる基でもよい。

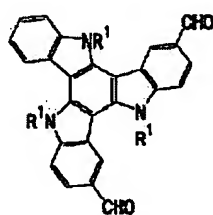
【0029】前記R¹は、炭素数2～24の直鎖又は分

岐のアルキル基を表すが、好ましくは炭素数8～14のアルキル基を表し、特に好ましくは分岐のアルキル基である2-エチルヘキシル基（-CH₂CH(C₂H₅)(CH₂)₃CH₃）を表す。前記R¹が、炭素数2～24の直鎖又は分岐のアルキル基を表すと、アモルファス性を発現させ、薄膜性を向上させることができ、ドナー性材料として好ましく使用することができる。前記R¹が、炭素数25以上のアルキル基を表す場合、デバイ

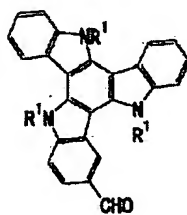
スとしての機能性を示すクロモファの密度が低くなってしまうため、材料の機能性が小さくなってしまう。前記一般式(2)及び(3)において、 R^1 で表される-C₆H₅又は-NO₂は、トリインドールの窒素の位置から見てメタ位(m)とパラ位(p)に導入されたものが好*



m-CHO



m,p-CHO



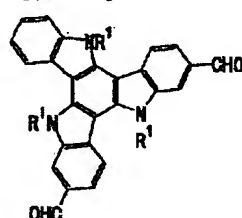
p-CHO

【0031】第2の発明のトリインドール誘導体は、第1の発明のトリインドール誘導体と同様に、平面性があり、ドナー性が高く電子を出し易いという特性を有しており、エレクトロルミネッセンス(EL)材料等に利用することができる。また、第2の発明のトリインドール誘導体は、電子吸引性基であるホルミル基が存在するため、発光色が第1の発明のトリインドール誘導体より長波長シフトして、緑色の発光色を得ることができる。 ※40

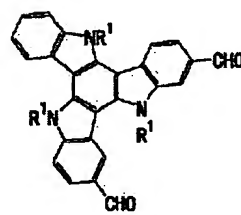
*ましい。置換基の位置が異なると、吸収スペクトルや色が異なる。 R^1 が-CHO(ホルミル基)であるトリインドール誘導体の好ましい例を示す。

【0030】

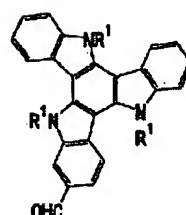
【化14】



m,p-CHO



m,p-CHO

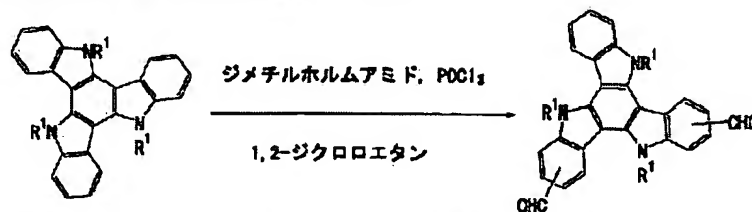


p-CHO

※【0032】次に、第2の発明のトリインドール誘導体(R^1 がホルミル基の場合)の製造方法を示すが、本発明はこの製造方法に制限されず、前記一般式(2)又は(3)で表されるトリインドール誘導体を製造することができる限り、いずれの製造方法を用いてもよい。

【0033】

【化15】



【0034】第2の発明のトリインドール誘導体(R^1 がホルミル基の場合)は、上記第1の発明のトリインドール誘導体に対し、Vilsmeier(フィルスマイヤー)反応によるホルミル基の導入を行うことによって

製造することができる。まず、ジメチルホルムアミドとオキシ塩化リンとを反応させてフィルスマイヤー錯体をつくる。反応温度は0℃で窒素雰囲気下30分反応させる。この反応溶液に、1,2-ジクロロエタンに溶かし

た上記第1の発明のトリインドール誘導体を加えホルミル化を行う。反応温度は70℃で、反応時間は12時間以上が好ましい。生成物に水を加え加水分解した後、カラムクロマトグラフィーによって精製する。以上により、前記一般式(2)又は(3)で表されるトリインドール誘導体(R¹がホルミル基の場合)を好適に製造することができる。

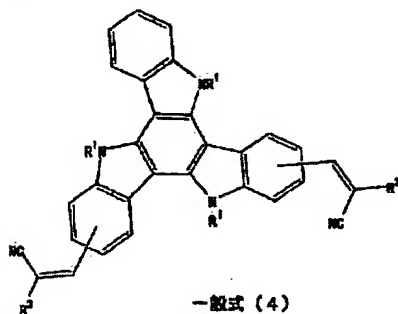
【0035】次に、第2の発明のトリインドール誘導体(R¹がニトロ基の場合)の製造方法を示すが、本発明はこの製造方法に制限されず、前記一般式(2)又は(3)で表されるトリインドール誘導体を製造することができる限り、いずれの製造方法を用いてもよい。まず、上記第1の発明のトリインドール誘導体の酢酸溶液に硝酸を滴下する。1時間程度攪拌した後、反応溶液を氷水に注ぐ。析出した沈殿(オイル)を集めた後、カラムクロマトグラフィーによって精製する。以上により、前記一般式(2)又は(3)で表されるトリインドール誘導体(R¹がニトロ基の場合)を好適に製造することができる。

【0036】-第3の発明-

本願の第3の発明は、下記一般式(4)で表されることを特徴とするトリインドール誘導体である。

【0037】

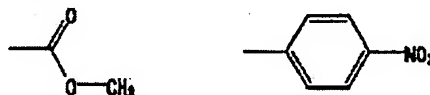
【化16】



【0038】前記一般式(4)において、R¹は、炭素数2~24の直鎖又は分岐のアルキル基を表し、R²は、-CN及び下記構造式で表される基の少なくとも一つを表す。

【0039】

【化17】

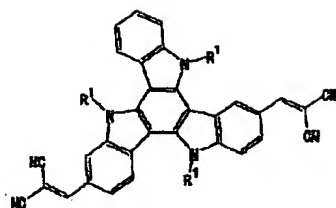


- 10 【0040】R¹で表されるアルキル基は、すべて同一の基でもよく、互いに異なる基でもよい。前記一般式(4)において、R¹は、両方とも同一の基でもよく、互いに異なる基でもよい。前記R¹は、炭素数2~24の直鎖又は分岐のアルキル基を表すが、好ましくは炭素数8~14のアルキル基を表し、特に好ましくは分岐のアルキル基である2-エチルヘキシル基(-CH₂CH(C₂H₅)(CH₂)₄CH₃)を表す。前記R²が、炭素数2~24の直鎖又は分岐のアルキル基を表すと、アモルファス性を発現させ、薄膜性を向上させることができ、ドナー性材料として好ましく使用することができる。前記R¹が、炭素数25以上のアルキル基を表す場合、デバイスとしての機能性を示すクロモファの密度が低くなってしまうため、材料の機能性が小さくなってしまう。
- 20 【0041】前記一般式(4)において、-CH=CH(CN)(R²)で表される基は、トリインドールの窒素の位置から見てメタ位(m)とパラ位(p)に導入されたものが好ましい。該置換基の位置が異なると、吸収スペクトルや色が異なる。以下に、R²が-CN(シアノ基)であるトリインドール誘導体の好ましい例を示す。

【0042】

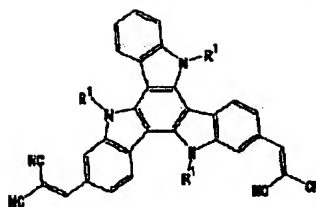
【化18】

13

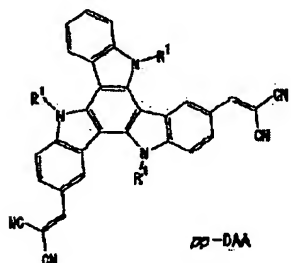


13-DAA

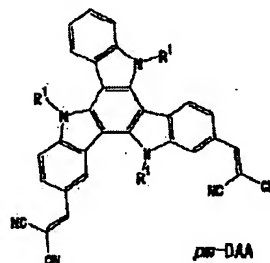
14



14-DAA



15-DAA



16-DAA

【0043】上記4種のトリインドール誘導体の R^1 が $-C_6H_5$ である化合物(トリインドール二置換ジシアノビニル体の4種類の異性体(10^{-5} mol/l 溶液))の吸収スペクトルと、第1の発明のトリインドール誘導体の R^1 が $-C_6H_5$ であるトリオクチルインドール(10^{-5} mol/l 溶液)の吸収スペクトルを図2に示す。トリオクチルインドールは320nm付近に $\pi-\pi^*$ に起因する吸収が観測された。それに対し、アクセプターを導入したトリインドール二置換ジシアノビニル体は、450~520nmにトリインドールからアクセプターであるジシアノビニル基への電荷移動吸収が観測された。それぞれの異性体において、吸収スペクトルが非常に異なっていることが明らかとなり、このことは置換基の位置を変えることによって物性をコントロールできる可能性があることを示している。

【0044】一方、カルバゾールにジシアノビニル基がついた化合物の吸収スペクトルを図3に示す。カルバゾールの一置換ジシアノビニル体は、420nm付近にジシアノビニル基への電荷移動吸収が観測された。それに対し、トリインドールの系では対応する電荷移動吸収が長波長シフトしており、このことからドナー-アクセプター間のエネルギーギャップが小さくなっていることがわかる。即ち、トリインドール誘導体のドナー性が高いことがこのことから言える。

【0045】第3の発明のトリインドール誘導体は、第*

$$P_0 = \chi^{(1)} E$$

物質に外部電界(F)が印加された状態では、分極(P)は印加電界により誘起された項を含むようになり、※

$$P_F = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E |F|^2$$

ここで $\chi^{(2)}$ は3次の非線形光学定数である。電場変調スペクトル測定では印加電界により誘起される吸収変化★

$$\Delta P = P_F - P_0 = \chi^{(2)} E |F|^2$$

*1の発明のトリインドール誘導体と同様に、平面性があり、ドナー性が高く電子を出し易いという特性を有しており、更に、アクセプター性の置換基を導入しているため、非線形光学材料、エレクトロルミネッセンス(EL)材料等に利用することができる。また、第3の発明のトリインドール誘導体は、強力な電子吸引性基であるジシアノビニル基が存在するため、発光色が長波長シフトし、オレンジから赤色の発光色を得ることができる。

【0046】第3の発明のトリインドール誘導体は、上述の通り、非線形光学材料として使用することができるが、以下に、3次の非線形光学定数について、電場変調スペクトルと共に説明する。電場変調スペクトルとは、透過光強度(I)と電場変調シグナル(ΔI)を測定することにより得られる吸収係数変化($\Delta \alpha$)スペクトルのことである。無擾動状態の吸収スペクトルが図4の上側の実線で表される場合、外部電界を印加すると半励起状態となるために吸収バンドがレッドシフトして点線で示されるようになったと仮定すると、電界が印加された状態の吸収スペクトル(点線)から無擾動状態の吸収スペクトル(実線)を減算すると、下側のようなスペクトルになる。この図4の下側のスペクトルが電場変調スペクトルに相当する。

【0047】物質に光が入射すると、線形感受率($\chi^{(1)}$)を比例係数として光電界(E)に比例した下記式(1)で表される分極(P_0)が生じる。

$$\text{式(1)}$$

※下記式(2)のように表される。

$$\text{式(2)}$$

★を測定するので、分極に関しては上記式(1)と上記式(2)との差、

$$\text{式(3)}$$

を測定することになる。従って、電場変調スペクトル測定では3次非線形光学定数に起因した成分のみを検出していることになり、電場変調スペクトルより3次非線形光学定数を求めることができる。

$$\chi^{(3)}(-\omega, \omega, 0, 0) = \frac{n\Delta n - k\Delta k}{2\pi F^2} + i \frac{n\Delta k + k\Delta n}{2\pi F^2}$$

式(4)

【0050】屈折率(n)、消衰係数(k)と吸収係数(α)とはKramers-Kronigの関係により、下記式(5)のように表される。

$$n(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_0^\infty \frac{c \alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$k(\omega) = \frac{c \alpha(\omega)}{2\omega}$$

【0052】ここで、cは光速であり、Pは主値積分を表す。外部電界により誘起される吸収変化Δα(電場変調スペクトル)は局所的なものであり、1つのバンドの他のバンドに対する寄与は小さい。従って、屈折率変化(Δn)、消衰係数変化(Δk)は、吸収変化が零でな★

$$\Delta n(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_0^\infty \frac{c \Delta \alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$\Delta k(\omega) = \frac{c \Delta \alpha(\omega)}{2\omega}$$

【0054】このように、上記式(4)と上記式(6)を用いることにより、電場変調スペクトルより3次非線形光学定数をスペクトルとして求めることができる。

【0055】次に、電場変調スペクトルの測定方法について説明する。本発明においては、まず、図5に示すような試料を作製した。図5におけるサンプル薄膜は、第3の発明のトリインドル誘導体(以下、「サンプル」と呼ぶことがある。)を溶解させたクロロホルム(CHCl₃)溶液とPMMAを溶解させたCHCl₃溶液とを混合することにより、サンプルドープしたPMMAのCHCl₃溶液を調製し、ITOガラス基板上にキャスト(cast:塗布)した後に、真空乾燥を行うことにより、10wt%のサンプルドープしたPMMA薄膜を作製した。その薄膜表面に半透明金電極を真空蒸着し、図5のような試料を作製した。このような試料では、金電極とITO電極との間に電界を印加することができる。このような試料を用いて、図6に示す実験系によりサンプルドープPMMA薄膜の電場変調スペクトル測定を行った。

【0056】電場変調スペクトルの測定では、タングステン・ランプ(ウシオ電機; JC12V-50W)からの光をモノクロメーター(リツエー光学; MC-10N)で分光して試料に入射させ、透過光をフォトダイオード(浜松ホトニクス; S2281-01)によりディテクトした。タングステン・ランプの駆動電源は、直流定電圧定電流装置(東京スタビライザー; NC-020M)を使用した。モノクロメーターの波長掃引はパルス

*【0048】3次非線形光学定数(χ⁽³⁾(-ω; ω, 0, 0))は下記式(4)で表される。

【0049】

*【数1】

*【0051】

【数2】

※10

式(5)

★いω₁~ω₂の範囲で積分を行うことにより、電場変調スペクトル(Δα)から下記式(6)を用いて求めることができる。

【0053】

【数3】

式(6)

ステージコントローラ(シグマ光機; Mark5-5A)、ドライバ(シグマ光機; CSG-502)によりGPIB(General Purpose Interface Bus)を介してパーソナルコンピュータ(NEC; PC-9801VX)で制御を行った。

【0057】フォトダイオードからのシグナルは、フォトセンサンプ(浜松ホトニクス; C2719)によりI-V変換、増幅された後、ロックインアンプ(STANFORD RESEARCH SYSTEMS; MODEL SR530)でロックイン検出した。電界を印加していないときの透過光強度Iの測定では、チョッパ(STANFORD RESEARCH SYSTEMS; MODEL SR540)をロックイン検出のリファレンスとして用いた。また、電場変調成分ΔIの測定においては、ファンクション・ジェネレータ(NF ELECTRONIC INSTRUMENTS; FG-122)からの正弦波をロックイン検出のリファレンスとして用いた。電場変調成分の測定では、ファンクション・ジェネレータからの交流電圧を高電圧アンプ(DAINIPPON printing; HV-004)により増幅して試料に印加し、ロックインアンプのリファレンスを印加電界の2倍の周波数としてロックイン検出を行った。

【0058】ここで、ポリマー系の化合物で3次非線形光学定数が最も大きいものは、ポリジアセチレンとされており、χ⁽³⁾は10⁻¹¹ esuのオーダーである。それに対し、フタロシアニンは、H₂Pc(t-bu), が1.9×10⁻¹¹ esu, NiPc(t-bu), が2.0×10⁻¹² esu, VOPc(t-bu), が6.0×10⁻¹² esuである(尚、Pcはフタロシアニン、

(t-bu)は4つのターシャリーブチル基を表す。)これらの値は単分子系(ポリマーでない系)としてはかなり大きな値である。フタロシアニンは、このような大きな非線形性と熱的安定性を有しているため、有用な3次非線形光学材料として期待されている。

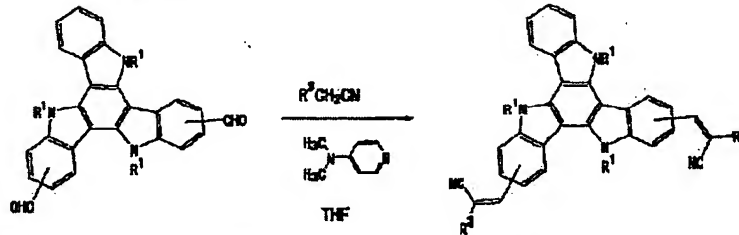
【0059】上記で示した値は、第三高調波発生(THG)の測定から見積もった値である。3次非線形光学定数は、比較的測定方法に依存するため、直接その他の方法で見積もった値と比較することができないことがある。電場変調分光法によって見積もったフタロシアニンの $\chi^{(3)}/N$ は、 $H_2Pc(t-bu)$ が $2.7 \times 10^{-12} \text{ esu} \cdot \text{cm}^3$ 、 $PbPc(t-bu)$ が $1.1 \times 10^{-12} \text{ esu} \cdot \text{cm}^3$ である。ここで $\chi^{(3)}$ を N で割っているのは、一分子あたりの3次非線形光学特性を比較するためである。 $\chi^{(3)}$ はバルクの値であるため、分子あたり

の3次非線形光学特性を比較することは難しい。従って、単位体積中の分子数で割ることによって、その分子の本来持っている3次非線形光学特性を比較できるようにする必要がある。本発明において、第3の発明のトリインドール誘導体は、一分子あたりの3次非線形光学定数 $(\chi^{(3)}/N)$ が $3.0 \times 10^{-12} \text{ esu} \cdot \text{cm}^3$ 以上であることが、有用な3次非線形光学材料として使用する観点から好ましい。

【0060】以下に、第3の発明のトリインドール誘導体の製造方法を示すが、本発明はこの製造方法に制限されず、前記一般式(3)で表されるトリインドール誘導体を製造することができる限り、いずれの製造方法を用いてもよい。

【0061】

【化19】

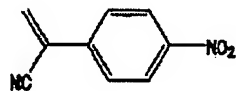
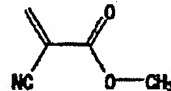
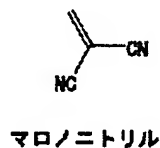


【0062】第3の発明のトリインドール誘導体は、上記ホルミル化した第2の発明のトリインドール誘導体に対し、Knoevenagel(クノーベナゲル)縮合によるアクセプターの導入を行うことによって製造することができる。上記第2の発明のトリインドールのホルミル体を、下記構造式で表されるマロノニトリル、シアノ酢酸メチルエステル、あるいは4-ニトロフェニルアセトニトリルと縮合させる。溶媒としてテトラヒドロフ※30。

※ラン、塩基としてジメチルアミノピリジンを用い、一時間程度反応させる。反応生成物は、カラムクロマトグラフィーによって精製する。以上により、前記一般式(4)で表されるトリインドール誘導体を好適に製造することができる。生成物の具体的な構造式を下記に示す。

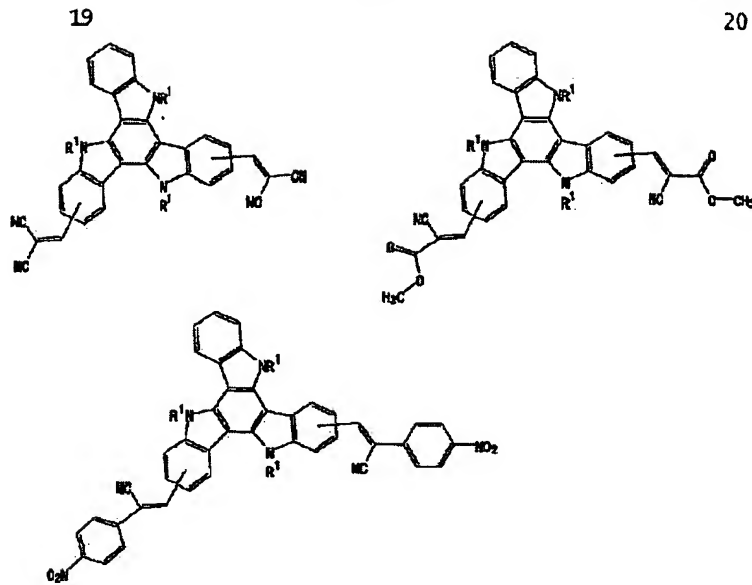
【0063】

【化20】



【0064】

【化21】



【0065】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

（実施例1）

【前記一般式（1）で表されるトリインドル誘導体】
一オクチルオキシンドールの合成

オキシンドール25g、1-ヨードオクタン100g、炭酸カリウム150g、及び18-クラウン-6-エーテル1.5gを窒素雰囲気下、テトラヒドロフラン溶媒中で一晩還流した。反応溶液を濾過し、濾液から溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、溶出液：ジクロロメタン）で精製することによりオクチルオキシンドールを得た（18.1g；収率39%）。得られたオクチルオキシンドールのNMRの結果を示す。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , TMS) : 0.81-0.89 (m, 3H, CH_3), 1.14-1.33 (m, 10H, CH_2), 1.67 (quint, $J=7.5\text{Hz}$, 2H, CH_2), 3.51 (s, 2H, CH_2), 3.69 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H, NCH_2), 6.82 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H, CH_{arom}), 7.02 (t, $J=8.1\text{Hz}$, 1H, CH_{arom}), 7.22-7.28 (m, 2H, CH_{arom}).

【0066】一トリオクチルインドルの合成

得られたオクチルオキシンドール18.1gを、オキシ塩化リン100mlを溶媒として空气中、100℃で一晩攪拌した。反応溶液を氷の中にゆっくり注ぎ込みオキシ塩化リンをつぶした後、溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和した。この溶液からクロロホルムで化合物を抽出した後、硫酸マグネシウムで一晩乾燥させた。濾過で硫酸マグネシウムを取り除いた後、濾液から溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、溶出液：ジクロロメタン-ヘキサン（1：9））で精製すること

により、トリオクチルインドル（前記一般式（1）で表されるトリインドル誘導体）を得た（4.8g；収率10%）。得られたトリオクチルインドルのNMRの結果を示す。

20

【0067】 ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , TMS) : 0.82 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 9H, CH_3), 1.18-1.27 (m, 30H, CH_2), 1.99 (br, 6H, CH_2), 4.92 (t, $J=9.0\text{Hz}$, 6H, NCH_2), 7.33 (t, $J=8.7\text{Hz}$, 3H, CH_{arom}), 7.45 (t, $J=9.0\text{Hz}$, 3H, CH_{arom}), 7.63 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 3H, CH_{arom}), 8.28 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 3H, CH_{arom}) : m/z (FAB-MS) 682 (MH^+). Elemental analysis calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}$, (%): C84.53, H9.31, N6.16; found: C84.44, H9.37, N6.13.

【0068】（実施例2）

【前記一般式（3）で表されるトリインドル誘導体】
実施例1で得られたトリオクチルインドルをホルミル化することによって、前記一般式（3）で表されるトリインドル誘導体を製造した。窒素雰囲気下、0℃で脱水したジメチルホルムアミド25mlとオキシ塩化リン7mlとを反応させた。30分攪拌後、ジクロロエタン50mlに溶かした上記トリオクチルインドル4.8gを反応溶液にゆっくり滴下した。この溶液を70℃で一晩攪拌後、水を加え加水分解した後、クロロホルムで抽出した。硫酸マグネシウムで一晩乾燥させた後、濾過し、濾液から溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、溶出液：ジクロロメタン）で精製することにより、下記に示すトリオクチルインドルの二置換ホルミル体3a（0.83g；収率16%）、3b（0.95g；収率18%）、3c（1.20g；収率23%）、及び3d（0.55g；収率11%）を得

30

40

50

21

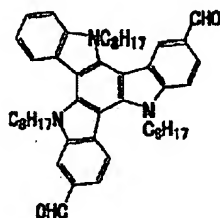
22

た。このとき同時に副生成物として、下記に示すトリオクチルインドールの二置換ホルミル体2a及び2bを得たが、これらはカラムクロマトグラフィーによって分離*

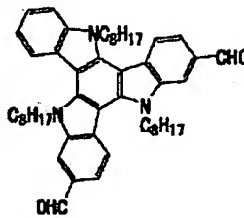
*精製することができなかった。

【0069】

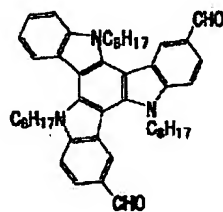
【化22】



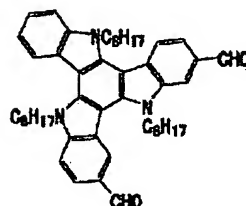
(3a) *m,p*-dCHO



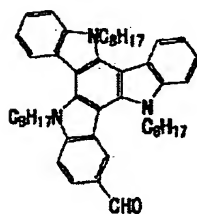
(3b) *m,m'*-dCHO



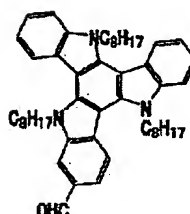
(3c) *o,p'*-dCHO



(3d) *p,p'*-dCHO



(2a) *p*-CHO



(2b) *m*-CHO

【0070】得られたトリオクチルインドールの二置換ホルミル体3dのNMRの結果を示す。

¹H NMR (300MHz, CDCl₃, TMS): 0.79-0.95 (m, 9H, CH₃), 1.22-1.40 (m, 30H, CH₂), 1.99 (br, 6H, CH₂), 4.84-4.97 (m, 6H, NC H₂), 7.29 (t, J=7.2Hz, 1H, CH arom), 7.42 (t, J=7.2Hz, 1H, CH arom), 7.52-7.56 (m, 2H, CH arom), 7.73 (d, J=8.1Hz, 1H, CH arom), 7.86 (d, J=8.4Hz, 1H, CH arom), 7.95 (s, 1H, CH arom), 8.11 (d, J=7.8Hz, 1H, CH arom), 8.17 (d, J=8.4Hz, 1H, CH arom), 8.56 (s, 1H, CH arom), 10.03 (s, 1H, CHO), 10.08 (s, 1H, CHO): m/z (FAB-MS) 738 (MH⁺).

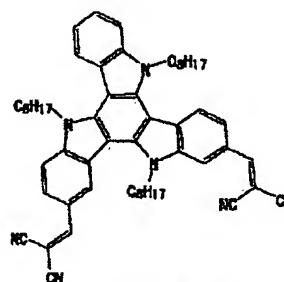
【0071】(実施例3)

〔前記一般式(4)で表されるトリインドール誘導体〕
実施例2で得られたトリオクチルインドールの二置換ホルミル体

ルミル体に、アクセプターを導入することにより、前記一般式(4)で表されるトリインドール誘導体を製造した。上記トリオクチルインドールの二置換ホルミル体3d 500mg、マロノニトリル、及びジメチルアミノピリジンをテトラヒドロフラン溶媒中、室温で1時間反応させ、溶媒を留去後、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液:ジクロロメタン)によって精製することにより、下記に示すアクセプター導入型トリオクチルインドール4d (302mg; 収率53%)を得た。

【0072】

【化23】



(4d) *p,m'*-DAA

【0073】得られたアクセプター導入型トリオクチルインドール4dのNMRの結果を示す。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , TMS): 0.73-0.85 (m, 9H, CH_3), 1.05-1.30 (m, 30H, CH_2), 1.80 (br, 2H, CH_2), 1.91 (br, 2H, CH_2), 2.05 (br, 2H, CH_2), 4.84-4.98 (m, 6H, NCH_2), 7.41 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 1H, CH_{arom}), 7.55 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H, CH_{arom}), 7.65-7.70 (m, 2H, CH_{arom}), 7.84 (d, $J=6.6\text{Hz}$, 1H, CH_{arom}), 7.85 (s, 1H, CH_{arom}), 7.91 (s, 1H, CH_{arom}), 8.05 (d, $J=10.02\text{Hz}$, 1H, CH_{arom}), 8.22-8.28 (m, 3H, CH_{arom}), 8.66 (s, 1H, CH_{arom}): m/z (FAB-MS) 834 (MH^+). Elemental analysis calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{N}_2$ (%): C80.63, H7.61, N11.75; found: C80.63, H7.65, N11.55.

【0074】<評価>得られたアクセプター導入型トリオクチルインドール4dの電場変調スペクトルを、上述した方法により測定した。電場変調スペクトルは、電場をかけた時の吸収スペクトルと電場をかけていない時の吸収スペクトルとの差で表すことができる。図7に測定結果を示す。共鳴領域よりやや長波長側の550nm付近に大きな吸収変化が観測された。このデータから計算*

*によって3次の非線形光学定数である $\chi^{(3)}$ が求まる。

計算の結果、一分子あたりの3次非線形光学定数、 $\chi^{(3)}/N$ は $6.0 \times 10^{-32} \text{ esu} \cdot \text{cm}^3$ であった。この値は、3次の非線形光学材料として注目されているフタロシアニン ($1 \times 10^{-32} \sim 3 \times 10^{-32} \text{ esu} \cdot \text{cm}^3$ 程度) に比べても十分に大きな値であることが明らかとなった。

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、これまで困難であった薄膜化を可能とし、ドナー性材料として非常に有用である新規なトリインドール誘導体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 トリメチルインドール及びメチルカルバゾールのMOPACを用いた分子軌道計算の結果である。

【図2】 本発明のトリインドール誘導体の吸収スペクトルを示す図である。

【図3】 カルバゾール誘導体の吸収スペクトルを示す図である。

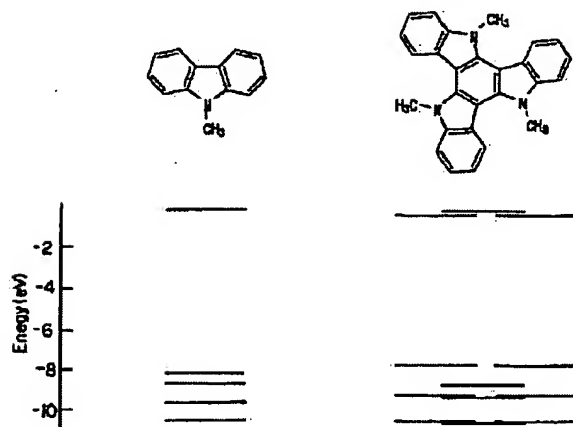
【図4】 電場変調スペクトルを説明するための図である。

【図5】 電場変調スペクトルを測定するための試料を示す概略構成図である。

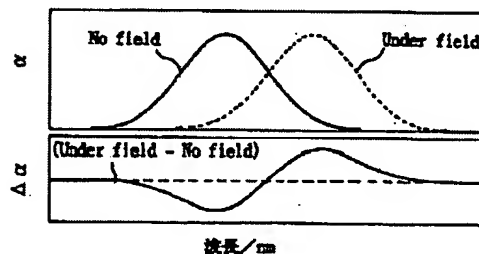
【図6】 電場変調スペクトルを測定する装置を示す概略図である。

【図7】 実施例3で測定した電場変調スペクトル ($\Delta\alpha$) を示す図である。

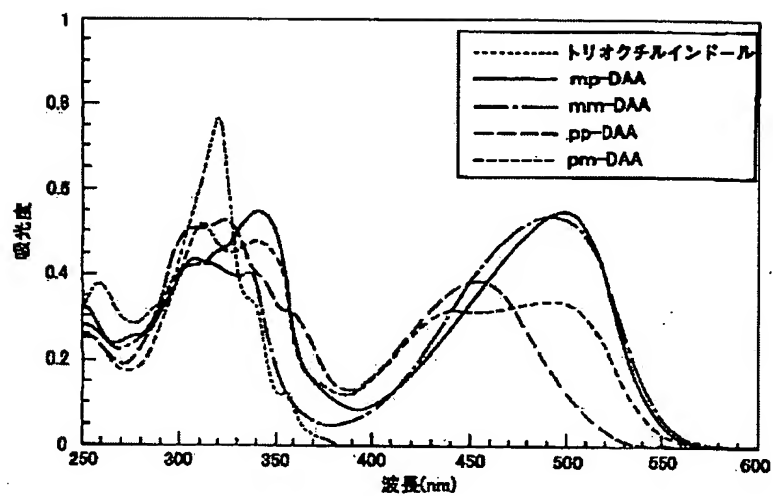
【図1】



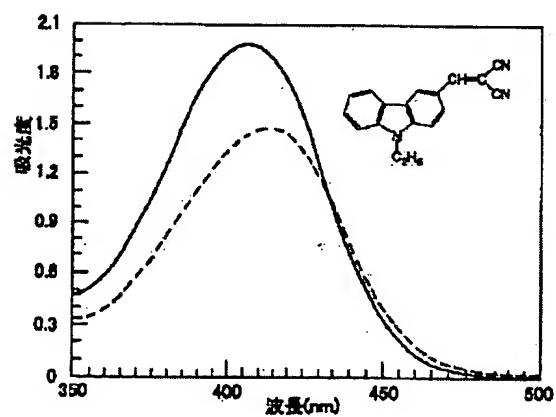
【図4】



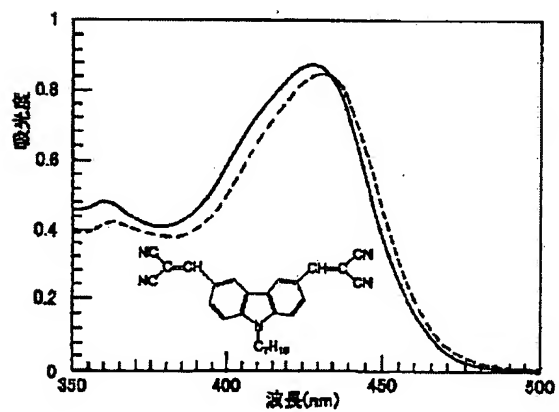
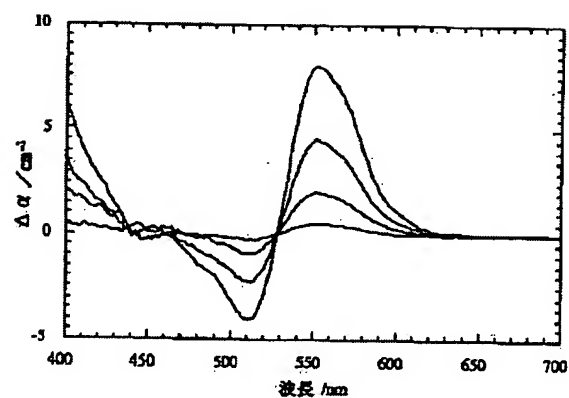
【図2】



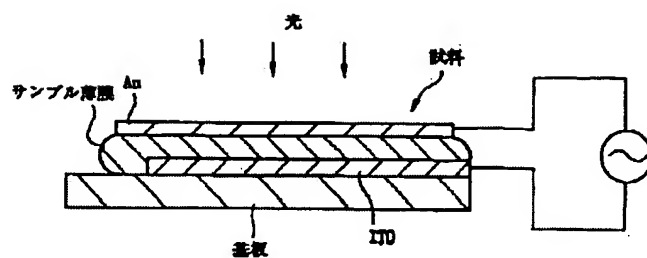
【図3】



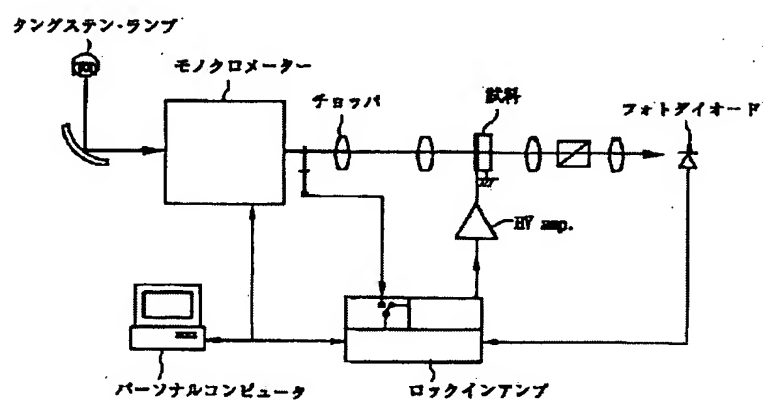
【図7】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H068 AA18 AA21 BA16
 2K002 CA06 HA13
 4C050 AA01 AA08 BB04 CC04 DD01
 EE03 FF01 FF02 FF03 GG01
 HH01
 5F088 AA11 AB11 BB10